47786

II

BIBLIOTHECA UNIV. JAGELL. CRACOVIENSIS

47786

II

II

47786 II

KILKA SŁÓW

O UTLENIENIU DWUFENYLAMINU $(C_6 H_5)_2$ NH

ZA POMOCĄ

NADMANGANIANU POTASOWEGO W ROZCZYNIE ALKALICZNYM.

PODAŁ

Dr. Ernest Bandrowski.

Aminy aromatyczne ogólnego wzoru $R_2 \; NH_2$ zamieniają się działaniem nadmanganianu potasowego w rozczynie alkalicznym na azo-węglowodory *R. N. N. R.* Czy równie prawidłowo zachowują się w tychże samych warunkach iminy aromatyczne $R_2 \; NH$, oto pytanie, na które zamierzam odpowiedzieć.

Szereg doświadczeń w tym celu podjęty nie jest jeszcze wykończony, pozwalam sobie jednakowoż już obecnie podać w krótkości wyniki dotychczas osiągnięte, zostawiając szérsze ich omówienie i uzupełnienie na czas nieco późniejszy.

Piérwsze moje doświadczenia odnoszą się do dwufenylaminu $(C_6 \; H_5)_2 \; NH$, który utleniałem w czternastoprocen-

towym rozczynie wodnika sodowego za pomocą nadmanganianu potasowego. Reakcyja odbywa się w łaźni wodnéj, i przebiega zwłaszcza z początku dość powoli. Na 20 gramów dwufenylaminu zużywałem około 50 gramów nadmanganianu. Od początku do końca ulatnia się z parą wodną jakaś substancyja o bardzo nieprzyjemnéj woni isosinków, nigdy natomiast nie zauważyłem amoniaku. Po odbarwieniu powyższéj ilości kameleonu, rozczyn alkaliczny jest żółto-czerwony, na dnie naczynia zbiera się osad dwutlenku manganosowego (MnO_2) wśród którego można rozpoznać drobne lśniące kryształki.

W rozczynie alkalicznym znajdują się znaczne ilości kwasów: węglowego i szczawiowego; natomiast w osadzie dwutlenku udowodniłem obecność dwóch różnych ciał, a mianowicie: *a*) żywicowatego, bezkształtnego, nierozpuszczalnego w wodzie i wyskoku, rozpuszczalnego w eterze i benzolu *b*) krystalicznego. Pierwszego nie udało mi się dotychczas otrzymać w stanie krystalicznym, ani téż zamienić na jaki pochodny związek krystaliczny i z tego powodu na razie nie mogłem ciała tego bliżéj zbadać. Drugie krystaliczne można z łatwością wydzielić przez wygotowanie osadu dwutlenku manganesowego wyskokiem a następnie dolanie do tegoż rozczynu wody. Wydzielony w ten sposób osad przekrystalizowywałem tak długo z wyskoku, aż produkta dwóch po sobie następujących krystalizacyj okazywały zgodność tak co do swéj topliwości, jakotéż i co do ilościowego składu.

W ten sposób otrzymałem ciało krystalizujące w długie igiełki barwy jasno-brunatnéj o połysku złocistym, topiące się około 180°. Powyżéj téj ciepłoty rozkłada się. W wodzie nie rozpuszcza się wcale, trudno w zimnym wyskoku, łatwo w eterze, bardzo łatwo w chloroformie, benzolu i innych węglekach wodorowych, w końcu w dwusiarczku węgla.

Liczby analityczne są:

I.

preparat 4-kroć przekrystalizowany top.: 180°.

$C =$	82·93	83·52	83·40
$H =$	6·25	6·25	6·28
$N =$	10·55	10·64	—.

II.

preparat Nr. I przekrystalizowany po raz piąty; top.: 180°.

$C =$ 83·37,
$H =$ 6·24,
$N =$ 10·94.

średnio przeto otrzymano:

$C =$ 83·31,
$H =$ 6·25,
$N =$ 10·71.

Z liczb tych wyprowadzić można tylko wzór $C_{18}H_{16}N_2$, który wymaga:

$C =$ 83·07,
$H =$ 6·15,
$N =$ 10·76.

Związek $C_{18}H_{16}N_2$ rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo we wszystkich kwasach; rozczyny zabarwione są szkarłatnie, po pewnym czasie zmieniają barwę, stają się zielonawe. Zasady wydzielają z tych rozczynów pierwotne ciało. Związek $C_{18}H_{16}N_2$ jest przeto zasadą, a prawdopodobnie zasada wielokwasowa, podobnie jak rosanilina, która w kilku sto-

sunkach łączy się z kwasami tworząc sole rozmaicie zabarwione.

Nie mogę przemilczeć, że wzór powyższy $C_{18}\ H_{16}\ N_2$ mimo zupełnéj zgody z liczbami analitycznemi, wymaga jeszcze potwierdzenia. W przypuszczeniu, że analogija w utlenieniu aminów i iminów zachodzi istotnie, normalny produkt utlenienia dwufenylaminu musiałby być czworofenylohydrazynem $C_{24}\ H_{20}\ N_2$ a to w ślad zrównania:

$$\begin{matrix}(C_6\ H_5)_2\ H\ N \\ (C_6\ H_5)_2\ H\ N\end{matrix} + O = H_2O + \begin{matrix}(C_6\ H_5)_2\ N \\ (C_6\ H_5)_2\ N.\end{matrix}$$

Wzór ten wymaga:

$$\begin{aligned} C &= 85{\cdot}71, \\ H &= 5{\cdot}95, \\ N &= 8{\cdot}33. \end{aligned}$$

a więc liczb dość zbliżonych do istotnie otrzymanych. Jeżeli natomiast wzór $C_{18}\ H_{16}\ N_2$ jest prawdziwy, produkt utlenienia dwufenylaminu byłby trójfenylohydrazynem — a powstawałby ostatecznie w ślad zrównania:

$$\begin{matrix}(C_6\ H_5)_2\ H\ N \\ (C_6\ H_5)_2\ H\ N\end{matrix} + O = \begin{matrix}(C_6\ H_5)_2\ \ N \\ (C_6\ H_5)\ H N\end{matrix} + C_6\ H_5 . O\ H.$$

Taki przebieg reakcyi jest bez analogii i z tego powodu nie wydaje mi się prawdopodobnym. Kwestyja przeto pozostaje w zawieszeniu aż do czasu, gdy będę w posiadaniu większych ilości w mowie będącego ciała, na co, ponieważ i reakcyja powoli się odbywa i wydatek nowego ciała jest

bardzo skromny, a nadto i rok szkolny się kończy — muszę nieco zaczekać.

Również zachowuję sobie na późniéj uwagi nad utlenieniem innych iminów a nareszcie niektórych nitrylów, jak np. metylodwufenylaminu itp.

Kraków; — pracownia analityczna c. k. Akademii przemysłowo-technicznéj w lipcu 1885.

Osobne odbicie z Tomu XIV. Wydziału matem.-przyr. Akad. Umiej.

Kraków — Drukarnia Uniwersytecka pod zarząd. A. M. Kosterkiewicza.